

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-243681

(43)Date of publication of application : 29.08.2003

(51)Int.Cl.

H01L 31/04  
C08G 73/00  
// H01M 14/00

(21)Application number : 2002-040595

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 18.02.2002

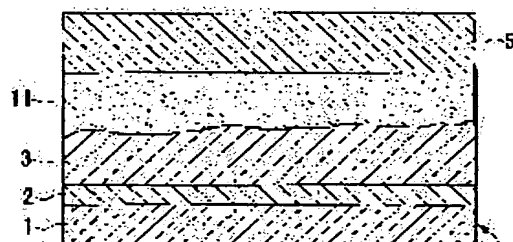
(72)Inventor : MATSUI HIROSHI  
TANABE NOBUO  
OKADA KENICHI

## (54) ELECTRIC CHARGE TRANSFER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To smoothly move electric charges between an optical electrode and a counter electrode by improving electric contact between p-type semiconductor particles forming a charge transfer film of a photoelectric converting element or an oxide semiconductor porous film and the charge transfer film.

SOLUTION: The charge transfer film 11 is interposed between the optical electrode 4 composed of a transparent conductive film 2 and the oxide semiconductor porous film 3 to form a composite structure comprising the charge transfer film 11, an inorganic p-type semiconductor, and a conduction assistant, the surface resistance being  $\leq 3,000 \Omega/\square$ . As the conduction assistant, a  $\pi$  conjugate conductive high polymer, e.g. polyaniline and its derivative are preferably used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-243681

(P2003-243681A)

(43)公開日 平成15年8月29日(2003.8.29)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 31/04		C 0 8 G 73/00	4 J 0 4 3
C 0 8 G 73/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
// H 0 1 M 14/00		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2002-40595(P2002-40595)

(22)出願日 平成14年2月18日(2002.2.18)

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 松井 浩志

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

(72)発明者 田辺 信夫

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外3名)

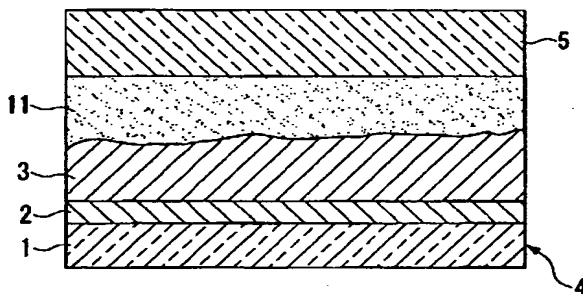
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電荷移送膜

(57)【要約】

【課題】光電変換素子の電荷移送膜を構成するp型半導体粒子間あるいは酸化半導体多孔質膜と電荷移送膜との間の電氣的接触を良好にし、光電極と対極との間の電荷移動が円滑に行われるようにすることにある。

【解決手段】透明導電膜2と酸化半導体多孔質膜3からなる光電極4と対極5との間に電荷移送膜11を介在せしめ、この電荷移送膜11を無機系p型半導体と導電助剤からなる複合構造を有し、その表面抵抗が3000Ω/以下である膜から構成する。上記導電助剤には、 $\pi$ 共役系導電性高分子、例えばポリアニリンおよびその誘導体を用いることが好ましい



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機系p型半導体と導電助剤からなる複合構造を有し、その表面抵抗が $3000\Omega/\square$ 以下であること特徴とする電荷移送膜。

【請求項2】 導電助剤が、 $\pi$ 共役系導電性高分子からなることを特徴とする請求項1記載の電荷移送膜。

【請求項3】  $\pi$ 共役系導電性高分子が、ポリアニリンおよびその誘導体であることを特徴する請求項2記載の電荷移送膜。

【請求項4】 透明導電膜と酸化半導体多孔質膜からなる光電極と対極との間に請求項1ないし3のいずれかに記載の電荷移送膜を介在せしめたことを特徴とする光電変換素子。

【請求項5】 請求項4記載の光電変換素子であって、その酸化半導体多孔質膜に光増感色素が担持されたことを特徴とする色素増感太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、色素増感太陽電池などの光電変換素子と、これに用いられる電荷移送膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 色素増感太陽電池は、スイスのグレッセルらが開発したもので、光電変換効率が高く、製造コストが安いなどの利点があり、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている。図2は、この色素増感太陽電池の一例（特公平8-15097号公報参照）を示すものである。

【0003】 図中符号1は、ガラス板などの透明基板であり、この透明基板1の一面にはスズドープ酸化インジウム（ITO）、フッ素ドープ酸化スズ（FTO）などの透明導電膜2が形成されている。この透明導電膜2上には、酸化チタン、酸化ニオブなどの酸化半導体微粒子からなり、光増感色素が担持された酸化半導体多孔質膜3が形成され、光電極4となっている。

【0004】 また、図中符号5は、対極となる導電性ガラス基板であり、上記光電極4と対極5との間には、ヨウ素／ヨウ素イオンなどのレドックス対を含む非水溶液からなる電解液が満たされ、電解質層6となっている。この色素増感太陽電池においては、太陽光などの光が透明基板1側から入射されると、透明導電膜2と対極5との間に起電力が生じ、透明導電膜2から対極5に電子が流れ、発電が行われる。

【0005】 このような構造の色素増感太陽電池における問題点の一つに、光電極4と対極5との間に充填されるレドックス対を含む非水溶液からなる電解液の揮発あるいは漏液によるものがある。この問題点を解決する1つの手段として、電解質層6をなすレドックス対を含む非水溶液からなる電解液を固体のヨウ化銅などの無機p型半導体からなる電荷移送膜に置き換えて、この電荷移

送膜をホール輸送層とする手法がある。

【0006】 この固体状の電荷移送膜を用いた色素増感太陽電池では、かかる電解液の揮発あるいは漏液に起因する問題点を完全に防止することができることになる。しかし、この無機p型半導体は固体であることから、表面に微細な凹凸がある酸化半導体多孔質膜3と電荷移送膜との間の電氣的接触あるいは電荷移送膜を構成する無機p型半導体粒子間の電氣的接触が必ずしも良好ではなく、光電極4と対極5との間の円滑な電荷移送が妨げられることになる。この欠点は、色素増感太陽電池の内部抵抗の増大につながり、光変換効率の低下が起こり大きな問題となる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 よって、本発明における課題は、電荷移送膜を構成する無機p型半導体粒子間あるいは酸化半導体多孔質膜3と電荷移送膜との間の電氣的接触を良好にし、光電極4と対極5との間の電荷移動が円滑に行われるようにすることにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 かかる課題を解決するため、請求項1にかかる発明は、無機系p型半導体と導電助剤からなる複合構造を有し、その表面抵抗が $3000\Omega/\square$ 以下であること特徴とする電荷移送膜である。請求項2にかかる発明は、導電助剤が、 $\pi$ 共役系導電性高分子からなることを特徴とする請求項1記載の電荷移送膜である。

【0009】 請求項3にかかる発明は、 $\pi$ 共役系導電性高分子が、ポリアニリンおよびその誘導体であることを特徴する請求項2記載の電荷移送膜である。請求項4にかかる発明は、透明導電膜と酸化半導体多孔質膜からなる光電極と対極との間に請求項1ないし3のいずれかに記載の電荷移送膜を介在せしめたことを特徴とする光電変換素子である。請求項5にかかる発明は、請求項4記載の光電変換素子であって、その酸化半導体多孔質膜に光増感色素が担持されたことを特徴とする色素増感太陽電池である。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 以下、実施の形態に基づいて、本発明を詳しく説明する。図1は、本発明の光電変換素子の一例を示すものである。図中符号1は透明基板である。この透明基板1は、ガラス板、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネイト、ポリエチレンスルフィドなどのプラスチックシートからなるもので、光透過性が良好なものが好ましい。

【0011】 上記透明基板1の一面には、透明導電膜2が形成されている。この透明導電膜2は、酸化スズ、ITO、FTOなどからなる導電性透明薄膜であって、蒸着、スパッタ、CVDなどの手段により形成されたものである。透明基板1と透明導電膜2との間には、必要に応じて透明性を損ねない程度の厚みの金属、炭素からな

る導電性薄膜を間挿しても良い。

【0012】この透明導電膜2の上には、酸化物半導体多孔質膜3が形成され、透明基板1と透明導電膜3と酸化物半導体多孔質膜3とで光電極4が構成されている。この酸化物半導体多孔質膜3は、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化ニオブなどの半導性を示す金属酸化物微粒子が結合されて構成され、内部に無数の微細な空孔を有し、表面に微細な凹凸を有する多孔質膜であって、その厚みが0.1~100 $\mu$ mのものである。

【0013】酸化物半導体多孔質膜3の形成は、上記金属酸化物の平均粒径5~500nmの微粒子を分散したコロイド液や分散液等を透明基板1の透明導電膜2の表面に、スクリーンプリント、インクジェットプリント、ロールコート、ドクターコート、スピncコート、スプレーコートなどの塗布手段により塗布し、600℃以下、好ましくは350~500℃で焼結する方法などで行われる。

【0014】また、これ以外に、上記コロイド液、分散液に発泡剤を添加したものを塗布し、焼結する方法、上記金属酸化物微粒子とポリマーマイクロビーズとを混合して分散液とし、この分散液を塗布し、焼結して、ポリマーマイクロビーズを焼却、あるいは溶解して除去する方法なども採用することができる。

【0015】さらに、図中符号11は、電荷移送膜である。この電荷移送膜11は、ヨウ化銅、チオシアン化銅などの1価の銅化合物などの無機p型半導体と導電助剤とからなる複合構造の厚さ0.1~100 $\mu$ mの薄膜であって、酸化物半導体多孔質膜3において発生したホールを対極5に移送するためのものである。

【0016】ここでの導電助剤とは、単なる導電性粒子の意味に留まらず、酸化物半導体多孔質膜3と無機p型半導体との間での電子移動反応を触媒、促進するメディエータ的効果を奏するものも含むものである。この導電助剤は、不溶性のものをを用いた場合には、電荷移送膜11内では固体の粒子状として存在し、その粒径が0.01~10 $\mu$ m程度とされる。

【0017】この導電助剤の具体的なものとしては、 $\pi$ 共役系導電性高分子、例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンやこれらの誘導体が用いられ、これらのなかでもポリアニリンおよびその誘導体が好ましい。このポリアニリンおよびその誘導体は、化学重合、光化学重合、電解重合によって得られたものをを用いることができる。

【0018】また、ここでの無機p型半導体と導電助剤との複合構造とは、無機p型半導体粒子からなる膜の粒子間の微少な空隙部分の一部または全部を導電助剤が埋めた構造ならびに酸化物半導体多孔質膜3とp型半導体粒子からなる膜との界面に存在する微少な空隙部分の一部または全部を導電助剤が埋めた構造を言う。

【0019】このような複合構造を形成する手段としては、(1)無機p型半導体膜の形成後に、その膜の空隙部分にポリアニリン等の $\pi$ 共役系導電性高分子を充填する方法や(2)無機p型半導体膜の形成と同時にを行う方法などがある。

(1)の方法には、無機p型半導体膜を導電性高分子のモノマー溶液中に浸した状態で重合し、空隙部分に導電性高分子を充填する方法、可溶性導電性高分子溶液を無機p型半導体膜の空隙部分に含浸し、析出させる方法がある。

(2)の方法には、無機p型半導体粒子溶液に上記導電性高分子を分散または溶解し、このものをを用いて製膜する方法がある。

【0020】p型半導体自体の製膜は、キャストイング、スパッタ、蒸着などの方法によって行われる。このような複合構造の電荷移送膜11は、表面が未被覆の膜単体とした場合、その表面抵抗が3000 $\Omega$ /□以下、好ましくは1000 $\Omega$ /□以下となっており、表面抵抗が低いものとなる。この電荷移送膜11には、機能上あるいは製膜上、必要に応じて種々の添加剤が含まれていてもよい。

【0021】また、符号5は、対極である。この対極5には、金属板などの導電性基板あるいはガラス板などの非伝導性基板上に白金、金、炭素などの導電膜を蒸着、スパッタなどによって形成したものや基板上に塩化白金酸液を塗布し加熱して白金薄膜を形成したものが用いられる。また、先に形成されている電荷移送膜11上に直接白金、金などの導電薄膜を蒸着、スパッタ、塗布などにより形成してこの導電薄膜を対極5とすることもできる。

【0022】また、このような光電変換素子を色素増感太陽電池とする場合には、酸化物半導体多孔質膜3には、光増感色素が担持される。この光増感色素には、ピリジン構造、ターピリジン構造などの配位子を含むルテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニンなどの金属錯体、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素などが用いられ、用途、金属酸化物の種類等に応じて適宜選択することができる。

【0023】このような構造の光電変換素子にあっては、光電極4で発生した電荷(ホール)を対極5に移送する電荷移送膜11として、無機p型半導体とポリアニリン等の $\pi$ 共役系導電性高分子からなる導電助剤との複合構造を持つ薄膜を採用したので、酸化物半導体多孔質膜3と電荷移送膜11との電氣的接触および無機p型半導体粒子間の電氣的接触が良好となり、光電極4から対極5への電荷の移動が円滑に行われる。

【0024】特に、無機p型半導体としてヨウ化銅を用い、キャストイング法で製膜した電荷移送膜11では、ヨウ化銅粒子の析出粒径が1 $\mu$ m以上と大きくなって、ヨウ化銅粒子間の空隙が大きくなる傾向があり、電荷移

動が妨げられやすくなるが、このような電荷移送膜11に対しても、該空隙をポリアニリン等の導電性高分子で確実に埋めることができ、電荷移動を円滑にすることが可能になる。

【0025】以下、具体例を示す。

【実施例1】FTO蒸着ガラス板上に酸化チタン微粒子（平均粒径25nm）の分散液を塗布し、乾燥させた後、450℃にて60分間焼成して酸化チタン多孔質膜を得た。この酸化チタン多孔質膜を増感色素のルテニウムビスビリジン錯体のエタノール溶液に6時間浸漬し、多

孔質膜に増感色素を担持させた。  
【0026】一方、飽和濃度のヨウ化銅を溶解したアセトニトリル中に、エーテル系分散剤1wt%、ポリアニリン微粉末（化学合成ポリアニリン、分散粒子径1μm以下）15wt%を分散した。この分散液を先に作成した酸化チタン多孔質膜上にキャストすることにより、電荷移送膜を形成した。これを試料1とする。対極として、白金をスパッタしたFTO蒸着ガラスを用意し、これを試料1と貼り合わせることで試験セル1を得た。

【0027】（実施例2）官能基導入により可溶化したポリアニリン誘導体のテトラヒドロフラン飽和溶液と、飽和濃度のヨウ化銅を溶解したアセトニトリル溶液を用意し、ホットプレート上に置いた実施例1と同様の色素担持酸化チタン多孔質膜上に同時に両方の溶液をスプレー塗布し、乾燥して電荷移送膜を形成した。これを試料2とする。対極として、白金をスパッタしたFTO蒸着ガラスを用意し、これを試料2と貼り合わせることで試験セル2を得た。

【0028】（実施例3）実施例1と同様の色素担持酸化チタン多孔質膜を準備し、これをホットプレート上に

置き、飽和濃度のヨウ化銅を溶解したアセトニトリル溶液をキャストし、乾燥してヨウ化銅膜を形成した。白金をスパッタしたFTO蒸着ガラスを用意し、上記のヨウ化銅膜と貼り合わせた。この試料を作用極として、酸性のアニリン含有溶液中で電解酸化重合を行い、ヨウ化銅膜の空隙部にポリアニリンを充填することにより試験セル3を得た。

【0029】（比較例1）実施例1と同様の色素担持酸化チタン多孔質膜を準備し、これをホットプレート上に置き、飽和濃度のヨウ化銅を溶解したアセトニトリル溶液をキャストし、乾燥してヨウ化銅膜を形成した。これを比較試料1とする。対極として、白金をスパッタしたFTO蒸着ガラスを用意し、これを比較試料1と貼り合わせることで比較セル1を得た。

【0030】各試験セル、比較セルについて、その電荷移送膜の走査型電子顕微鏡による断面観察を行ったところ、比較試料1の場合、ヨウ化銅の粒子が幾重にも積み重なった構造となっており、粒子間に空隙部が認められた。これに対して、試料1ないし3では、同様の構造を有しつつ、粒子間にポリアニリンが充填されていることが観察された。

【0031】さらに、光電変換特性を測定後、試験セルの対極を取り外し、電荷移送膜の表面抵抗を測定した。光電変換特性の測定は、疑似太陽光（エネルギー密度100mW/cm<sup>2</sup>、AM1.5）を照射した際の曲線因子（フィルファクタ、FF）の比較を行った。一般に、FFはセルの内部抵抗が大きくなると、低くなる傾向をしめす。結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

	シート抵抗(Ω/□)	FF
試験セル1	0.80k	0.50
試験セル2	1.2k	0.46
試験セル3	0.65k	0.55
比較セル1	3.8k	0.37

【0033】表1に示されるように、上述の複合構造の電荷移送膜では、内部抵抗が低く、電荷の移動が円滑に行われていることがわかる。また、ポリアニリンを電解重合で空隙部分に充填するもの（実施例3）では、ポリアニリンの充填が十分に行われ、性能が高いことがわかる。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明にあっては、光電変換素子の電荷移送膜として、無機p型半導体とポリアニリン等のπ共役系導電性高分子からなる導電助剤との複合構造膜を用いたものであるため、この電荷移送膜自体あるいはこの電荷移送膜と酸化物半導体多孔

質膜または対極との間の導電性が高められ、酸化物半導体多孔質膜から対極への電荷の移動が円滑に行われる。

【0035】このため、光電変換素子としての内部抵抗が低下し、この光電変換素子を色素増感太陽電池としたときに、発電時のフィルファクタが高められ、光電変換効率が高いものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電変換素子光の一例を示す概略断面図である。

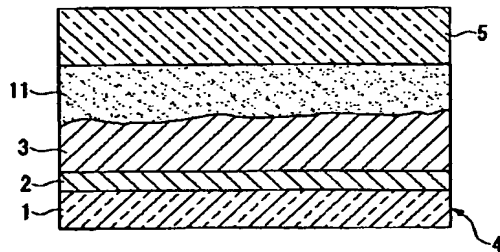
【図2】色素増感太陽電池の例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

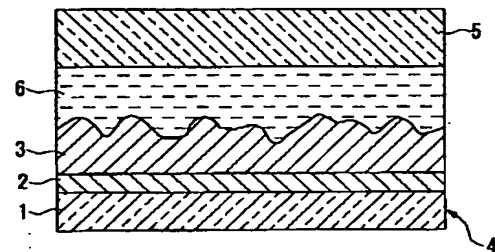
1・・・透明基板、2・・・透明導電膜、3・・・酸化物半導  
体多孔質膜、4・・・光電極、5・・・対極、11・・・電荷

移送膜

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 岡田 顕一  
東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

Fターム(参考) 4J043 PA02 PC166 QB02 QC02  
RA02 SB01 TA09 TB01 UA121  
ZA45 ZB49  
5F051 AA14 FA03 FA06  
5H032 AS06 AS16 EE02 EE04 EE16  
EE18 HH08